

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

IDS

PUBLICATION NUMBER : 08335721  
PUBLICATION DATE : 17-12-96

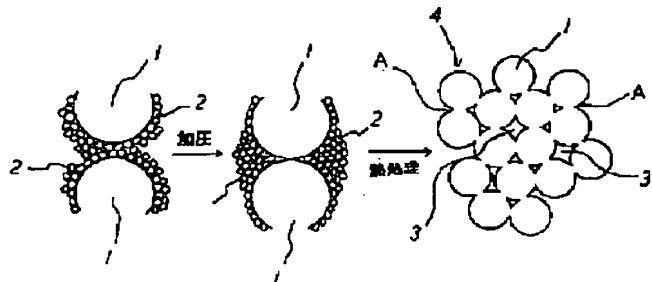
APPLICATION DATE : 08-06-95  
APPLICATION NUMBER : 07141954

APPLICANT : ISUZU MOTORS LTD;

INVENTOR : KATO MASAYUKI;

INT.CL. : H01L 35/14 H01L 35/34

TITLE : METHOD OF MANUFACTURING  
POROUS THERMAL GENERATOR  
ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain high generating output by sintering a mixture of spherical iron silicide powder and carbon powder, and turning the phase of the sintered body to a  $\beta$ -phase by heat-treatment and simultaneously removing carbon powder to produce a porous sintered body.

CONSTITUTION: Thermal generator material powder, that comprises spherical iron silicide powder 1 mixed uniformly with carbon powder 2 with the grain size of 1/10 of it, is plasma sintered and compressed. When the carbon powder 2 is kneaded, the grains of the carbon powder 2 interposing between the grains of the spherical iron silicide powder 1 are moved to pores 3 by the pressure of sintering and the grains of the iron silicide 1 are not crushed. Neck As that are contacting parts between the grains of the iron silicide 1 are grown enough, the internal resistance of the material is decreased and high generating output is obtained. Then, heat treating the compressed material under a predetermined condition, it is turned to  $\beta$  phase that shown the thermal generator characteristic and the grains of the carbon powder 2 between the grains of the spherical iron silicide powder 1 are burned completely by the heattreatment and the pores 3 are formed in burned parts. As the spherical iron silicide powder 1 is used, the porous structure, in which the pores 3 are uniformly distributed, is formed and high responsiveness to heat is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-335721

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 35/14  
35/34

識別記号

庁内整理番号

F 1

H 0 1 L 35/14  
35/34

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平7-141954

(22) 出願日

平成7年(1995)6月8日

(71) 出願人 000000170

いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井6丁目26番1号

(72) 発明者 加藤 雅之

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い

すゞ中央研究所内

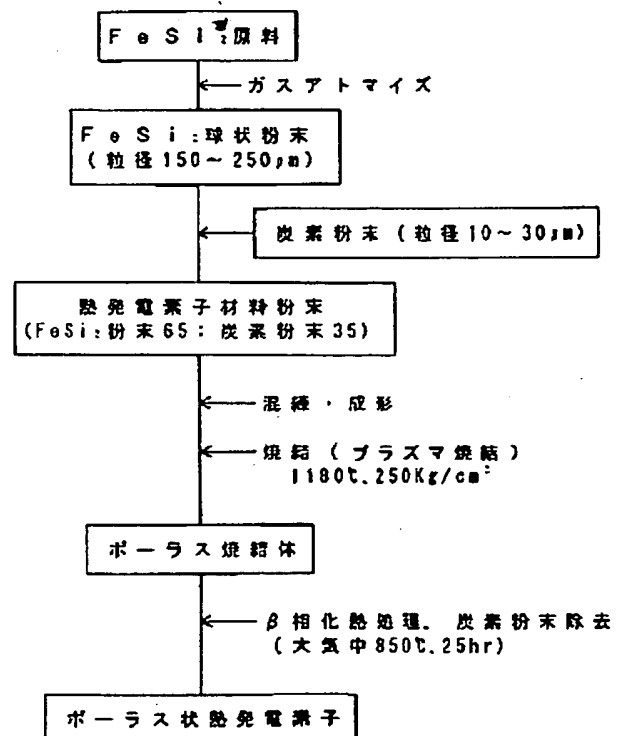
(74) 代理人 弁理士 網谷 信雄

(54) 【発明の名称】 ポーラス状熱発電素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は焼結過程において球状粉末を潰すことなくネックを成長させて充分な発電出力が得られる新規なポーラス状熱発電素子の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、P型あるいはN型に調整された球状の珪化鉄粉末1中に、粒径がこの珪化鉄粉末1の約1/10程度の炭素粉末2を均一に混合した熱発電材料粉末を形成し、この材料粉末を所定の型に充填した後、プラズマ焼結またはホットプレスして焼結し、その後、この焼結体を熱処理してβ相化すると同時にその内部の気孔3中に存在している炭素粉末2を除去して多孔質化することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 P型あるいはN型に調整された球状の珪化鉄粉末中に、粒径がこの珪化鉄粉末の約1/10程度の炭素粉末を均一に混合した熱発電材料粉末を形成し、この材料粉末を所定の型に充填した後、プラズマ焼結、またはホットプレスして焼結し、その後、この焼結体を熱処理して $\beta$ 相化すると同時にその気孔中に存在している炭素粉末を除去して多孔質化することを特徴とするポーラス状熱発電素子の製造方法。

【請求項2】 上記珪化鉄粉末として、粒径が150～250 $\mu\text{m}$ のものを用い、かつ、この珪化鉄粉末と上記炭素粉末の混合比を体積比でそれぞれ60～70対40～30としたことを特徴とする請求項1記載のポーラス状熱発電素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱電対などに用いられる熱発電素子の製造方法に係り、特に、ポーラス状（多孔質）をした熱発電素子の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、熱から直接電気を発生する熱発電素子としては、高温大気中で安定で、かつ安価に製造できることから珪化鉄（ $\text{FeSi}_2$ ）を原料として用いた $\text{FeSi}_2$ 熱発電素子が主流となりつつある。

【0003】この $\text{FeSi}_2$ 熱発電素子は、原料となるFeとSiを任意の割合で混合し、これを高周波炉などで加熱熔融すると共に、半導体特性を向上させるため、MnやCoの添加物を添加しP型あるいはN型に調整した後、冷却してインゴット化し、その後、このインゴットを粉砕して粉末化し、有機バインダと共に、型で所定の形状にプレス成形した後これを $\alpha$ 相から $\beta$ 相に相転移すべく所定の炉で長時間、焼結熱処理して製造されている。しかしながら、このような方法で得られた $\text{FeSi}_2$ 熱発電素子は、材料が密に集合したバルク（塊）体であるため、形状の自由度が低い、熱に対する応答性が悪い等といった欠点を有しており、現状では実用性が低いものである。

【0004】そのため、最近では、このようなバルク体に代わり、焼結体内部に微細且つ均一な多数の孔が連続したポーラス（多孔質）状の $\text{FeSi}_2$ 熱発電素子が注目されている。このポーラス状の熱発電素子は多孔質で通気性を有することから、例えば、この焼結体に可燃性ガスを流し、その焼結体表面のガス出口で可燃性ガスを燃焼させることで、焼結体のガス入口部と出口部で大きな温度差が得られ、これによって熱に対する高い応答性及び優れた発電効率が期待されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このポーラス状の熱発電素子は球状の材料粉末を焼結してなるもの

であるため、図3に示すように、隣り合う粉末a同士の接合部A（以下、ネックという。）が点接合になりやすく、これによって焼結体内部抵抗が増加してしまい、大きな温度差が得られるわりには、十分な発電出力が得られ難いといった欠点があった。そのため、この焼結体内部抵抗を減少させるべくネックAを成長させるために、さらに焼結温度を上げて焼結を進行させることも考えられるが、そうすると、図4に示すように、焼結時の圧力によりネックAが成長する前に球状の材料粉末a自体が潰れてしまつて焼結体全体の気孔率が大きく減少してしまい熱に対する応答性が低下してしまうといった問題がある。さらに、また、常圧において焼結温度を上げることも考えられるが、このような常圧焼結では図5に示すように、焼結が進行するに従つて焼結体が変形してしまい、良好な焼結体を得ることができないといった問題がある。

【0006】そこで、本発明は上記課題を解決するために案出されたものであり、その目的は、焼結過程において球状粉末を潰すことなくネックを成長させて十分な発電出力が得られる新規なポーラス状熱発電素子の製造方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、P型あるいはN型に調整された球状の珪化鉄粉末中に、粒径がこの珪化鉄粉末の約1/10程度の炭素粉末を均一に混合した熱発電材料粉末を形成し、この材料粉末を所定の型に充填した後、プラズマ焼結、またはホットプレスして焼結し、その後、この焼結体を熱処理して $\beta$ 相化すると同時にその気孔中に存在している炭素粉末を除去して多孔質化したものであり、さらに、上記珪化鉄粉末として、粒径が150～250 $\mu\text{m}$ のものを用い、かつ、この珪化鉄粉末と上記炭素粉末の混合比を体積比でそれぞれ60～70対40～30としたものである。

【0008】本発明において球状の珪化鉄粉末を用いる理由は、多孔質を形成する気孔となる空間が焼結体全体に均一に形成されるようにするためである。また、この球状の珪化鉄粉末に炭素粉末を混合する理由としては、炭素粉末は、焼結時は球状の珪化鉄粉末間の気孔に存在して珪化鉄粉末が潰れるのを防ぐと共に、熱処理に消滅する性質を有するからであり、この条件に当てはまる材料としては現在、炭素材料が最適である。すなわち、本発明の焼結は通常、約1180℃の高温で、かつ、0.4 Torr以下の減圧下で通常行われるため、炭素材料は燃焼を起こさずに、球状粉末間に存在しネック成長に伴う球の圧力による変形を防ぐ働きを発揮することになる。

【0009】また、この炭素材料粉末の粒径は珪化鉄粉末の約1/10程度、例えば、珪化鉄粉末の粒径が150～250 $\mu\text{m}$ の場合、10～30 $\mu\text{m}$ 程度であれば、

FeSi<sub>2</sub> 球状粉末同士の接点が存在するよう炭素材料粉末を良好に流動させることが可能となる。すなわち、炭素材料粉末の粒径が大き過ぎると、焼結後に、FeSi<sub>2</sub> 球状粉末同士間に残存しやすくなってしまい、また、小さすぎるものは材料のコストが高価になってしまうからである。また、この珪化鉄粉末と炭素粉末の混合比を体積比で60～70対40～30とすることにより、良好な多孔質体が得られる。

#### 【0010】

【作用】本発明は上述したように、球状の珪化鉄粉末中に、粒径がこの珪化鉄粉末の約1/10程度の炭素粉末を均一に混合した熱発電材料粉末を用いて、これをプラズマ焼結、またはホットプレスして固形化することにより、球状の珪化鉄粉末間に炭素粉末が充填された状態となるため、加圧しながら焼結温度を上げることによって珪化鉄粉末が柔らかくなくても珪化鉄粉末が潰れることがなくなる。従って、粉末同士の接合部（ネック）が十分に成長することとなり、これによって材料内部抵抗が減少し、高い発電出力が得られようになる。

【0011】そして、このような通常の焼結が終了したならば、その後、この固形体を所定の条件で熱処理することで、熱発電特性を示すβ相化が起こると共に、その熱によって珪化鉄間に充填されている炭素粉末が燃焼して焼結体から除去されて、気孔が均一に存在する多孔体となり、熱に対する高い応答性が得られる。

#### 【0012】

【実施例】次に、本発明の一実施例を添付図面を参照しながら説明する。

【0013】図1に示すように、先ず、P型に調整されたFeSi<sub>2</sub> 原料を用い、これをガスアトマイズ法によって、粒径が150～250μmのP型のFeSi<sub>2</sub> \*

\*<sub>2</sub> (Fe0.91Mn0.09Si<sub>2</sub>) 球状粉末を製造し、このFeSi<sub>2</sub> 球状粉末と、粒径が10～15μmの炭素粉末とを体積比でそれぞれ65対35になるように秤量し、その後、これらを乳鉢で十分混合した。その後、φ10×10mmの円柱形状に作成できる型に充填した後、この円柱状型をPAS（プラズマ焼結装置）にセットし、温度1180℃、圧力250kg/cm<sup>2</sup> の条件で焼結した。

【0014】次に、このようにして得られた焼結体を任意の面で切断し、その切断面を顕微鏡で観察したところ、気孔率、すなわち、炭素粉末が占める割合は全体の約35%であり、また、図2のように粒子1同士の接合部であるネックAが十分成長した構造体が見られた。尚、図2中1はFeSi<sub>2</sub> 球状粉末、2は炭素粉末、3は気孔、4はポーラス焼結体である。また、炭素粉末混練時、FeSi<sub>2</sub> 球状粉末間に介在している炭素粉末2は焼結時の加圧力より、気孔側にスライドし、ネックAの成長を阻害することはなかった。

【0015】次に、このポーラス焼結体の熱発電機能を発揮すべく大気中850℃×25時間熱処理を行ってβ相化した。すると、球状粉末1間の炭素粉末2は熱処理により、完全に燃焼し、その部分が気孔となり、ポーラス構造体を得られた。

【0016】その後、このようにして得られた本実施例のポーラス状熱発電素子と、従来のバルク体、及び従来法で得られたポーラス状熱発電素子についてそれぞれ熱電特性を測定し、その結果を表1に示す。また、N型FeSi<sub>2</sub> (Fe0.97Mn0.03Si<sub>2</sub>) についても同様に行ったので、同表に示す。

#### 【0017】

【表1】

			気孔率 (%)	温度差700℃での 起電圧(V) 電力(Wm/m <sup>2</sup> )	
本実施例			P型FeSi <sub>2</sub>	35	0.26 28
			N型FeSi <sub>2</sub>	35	0.16 17
比較例	バルク体	P型FeSi <sub>2</sub>	0	0.26	44
		N型FeSi <sub>2</sub>	0	0.16	26
	ポーラス体	P型FeSi <sub>2</sub>	35	0.24	18
		N型FeSi <sub>2</sub>	35	0.14	12

【0018】この結果、表1からも明らかなように、本実施例で得られたポーラス状熱発電素子は、起電圧(V)及び起電力Wm/m<sup>2</sup> のいずれも、従来のポーラス体よりも優れた値を示しており、しかも、起電圧(V)はバルク体並の値を示した。尚、本実施例に係る熱発電素子の起電圧に関しては、一見、バルク体よりも大きく劣っているように見えるが、これは、気孔率が35%であるため、バルク体のP型FeSi<sub>2</sub> の電力44Wm

/m<sup>2</sup> ×0.65=28.6Wm/m<sup>2</sup> となり、実質的に従来のバルク体と電力と略等しいことが分かる。

#### 【0019】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、焼結時、焼結圧力により潰れやすい球状及び気孔となる空間を保持でき、ネック成長に十分なポーラス体を得られる。これによりバルク体並の出力電力が得られると共に、十分な焼結圧力を加えることができるため、通常の焼結と同

等の形状自由度が発揮できる等といった優れた効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す工程図である。

【図2】本発明によって得られるポーラス焼結体の一実施例を示す概念図である。

【図3】従来のポーラス焼結体の構造を示す概念図である。

【図4】加圧により粉末が変化する様子を示す概念図で

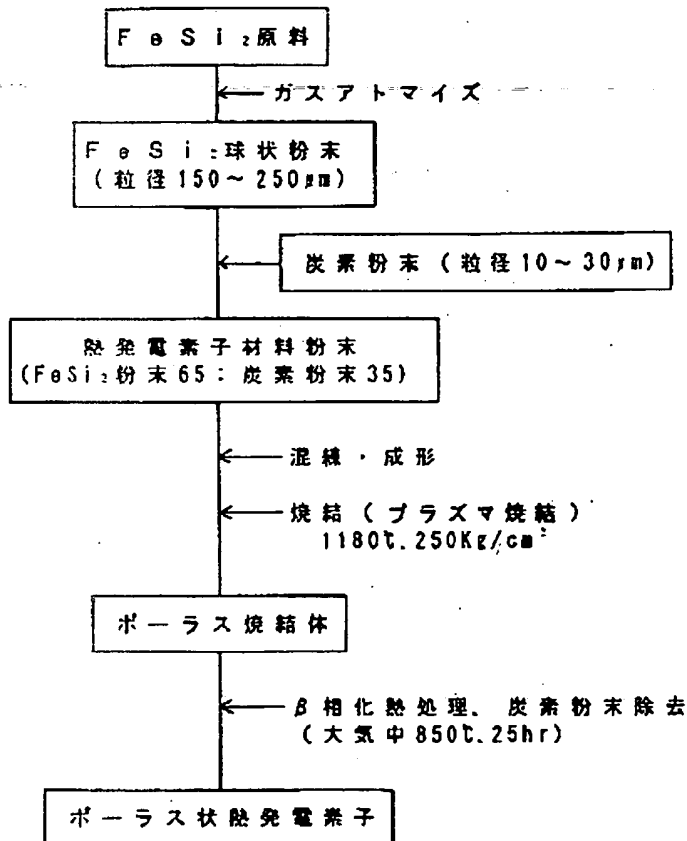
ある。

【図5】無加圧状態で焼結した場合の焼結体の状態を示す概念図である。

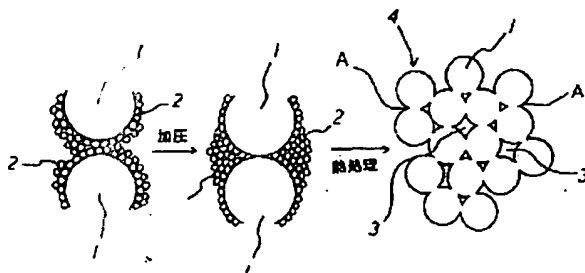
【符号の説明】

- 1  $\text{FeSi}_2$  球状粉末
- 2 炭素粉末
- 3 気孔
- 4 焼結体

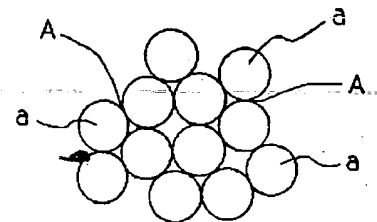
【図1】



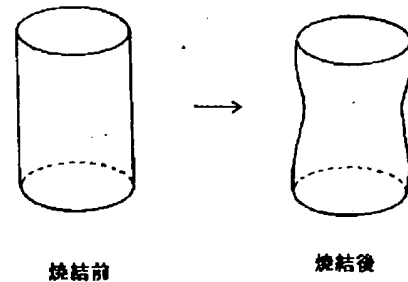
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

